

BUDAI BALÁZS

Semleges sók befolyása hig savak
hidrogén-ion koncentrációja.

Kelozsvár, é.n. Bp. 1921.

Diss. B 71

13/g. a. files peldmyn

Diss. B 71

SEMLEGES SOK BEFOLYÁSA HIG SAVAK

HYDROGÉN-ION CONCENTRÁTIÓJÁRA.

Ionhydrátviz Quantitativ

Meghatározása.

A kolozsvári nagy. kir. "Ferencz József" tudományegyetem
Mathematika-Természettudományi Karához benyújtott
Vegyészdoktori Értekezés.

írta:

B u d a i B a l á z s.

gyógyszerészmester

v. tud. egyetemi tanársegéd.

1974. évi költségvetési törvény

1974. évi költségvetési törvény

1974. évi költségvetési törvény

1974. évi költségvetési törvény

A költségvetési törvény 1974. évi módosításáról szóló törvénytervezet
1974. évi költségvetési törvény
Vegyesbizottsági jelentés.



Diss. B 71



ÉDES ATYÁM EMLÉKÉNEK;

B e v e z e t é s.

és az oldott anyagok hidratitíójára vonatkozó irodalom áttekintése.-

Számos jelenség tanúsága szerint az oldott anyag részecskéi és az oldószer molekulái között kölcsönhatás lép fel olyképen, hogy az oldott részecskék az oldószer molekuláival burkolják magukat, vagyis az oldószer-molekulákkal asszociálódnak.-

Vizes oldatoknál hidratátok, nem vizes oldatoknál általában solvátok keletkezéséről beszélünk.-

A víz-, illetve oldószer-burkot fizikai erők hozzák létre, stöchiometriailag meg nem határozott módon.- E vízburok dimenzióit a részecskék, illetve az oldószer individuális tulajdonságai, valamint a hőmérséklet szabják meg.- A részecskék diffúziójuk, illetve elektrolytos vándorlásuk közben az oldószer-burkot magukkal hurcolják.-

Elektrolytek vizes oldataiban meg kell különböztetnünk a nem disszociált molekuláknak vízzel képzett vegyületeit, az ionok hidratáitól; e megkülönböztetés azonban az erős elektrolyteknél megszűnik, ha azokat még nagyobb koncentráció esetében és teljesen disszociáltaknak fogjuk fel.¹⁾ 1./

Hankel, ² Wiedemann ³, Beetz ⁴, és Gottrian ⁵, már régen kimutatták, hogy az elektrolyt oldatok belső surlódása azok elektromos ellenállásával arányosan változik és mindkettőt

1./ W.Bjerrum. Zeitschr. f. elektrch. 24, 321 /1918/

Lásd még: Ghosh. Journ.Chem.Sos.1918.May 449.

2./ Pogg.Ann.69.225 /1846/

3./ Ibid.99. 225 /1856/

4./ Ibid.117. 1. /1862./

5. Ibid. 151, 378 /1874/; 157, 130 és 273 /1876/

megközelítőleg egyformán befolyásolja a hőváltozás.. Így Kohlrausch¹ az elektromos ellenállás hőmérséki coefficientjét végtelen hígítás esetén nagy számú egyvegyér tékú ionnál 0.020-0.024-nek találta, míg a víz belső surlódásának hőmérséki együtthatója 18° körüli hőmérsékleten 0.025.-

E szerint vagy hasonló nagysága az ion és oldószer közötti surlódás az oldószer belső surlódásával, vagy pedig - ami valószínűbb - vízmolekuláknak vízmolekulákhoz való surlódásával van dolgunk, az ion vándorlásánál is, ami csak úgy lehetséges, ha az ionok vízmolekulákat hurcolnak magukkal.- ²

Jones³ és tanítványai sóoldatok absortiós spektrumát vizsgálták, az ionhydratáció⁴ szempontjából.- Színes sóoldatokban $/\text{Cu}, \text{Cl}_2, \text{Co}, \text{Cl}_2, \text{Cu}, \text{Br}_2, / \text{Ca Cl}_2, \text{Ca Br}_2, \text{és Al Cl}_3-$ t oldottak és megállapították, hogy e sók az absorptió fokot oly értelemben befolyásolják, hogy a színes sók oldatai koncentráltabb oldatoknak tűnnek fel.- Ezt úgy magyarázzák, hogy fenti sók hidratációja következtében a színes ionok rendelkezésre kevesebb oldószer jut, miért is az utóbbi oldatok úgy viselkednek, mint ha koncentráltabbak lennének.-

Einstein⁴ cukoroldatok viskositását vizsgálva megállapította, hogy míg a cukoroldat sűrűsége után ítélve úgy viselkedik, mint víz és szilárd cukor elegye, addig a belső surlódás négyszer akkora, mint a mekkora belső surlódás ugyanannyi cukor suspensiója okozna.- Feltételezi, hogy a cukor molekulák a szomszédos víz molekulák mozgását gátolják, amennyiben a cukor molekula térfogatának háromszorosát kitevő víztömeg a cukor molekulával assorciálódik ..

Fr. Rüchhoff /1862/ és Coppet⁵, a vegyáspont-csökkenés-

-
- 1./ Pogg. Ann. 154, 228 /1875 Wied. Ann. 6. 207 /1897/
Sitzungsber d. Akad. d. Wissensch. Berlin 1902, 572.
 - 2./ Stephan C. Wied. Ann. 17, 673 /1882./
 - 3./ Amer. Chem Journ. 37, 126, 207, 244 /1907/ 41 163, 276 /1909
 - 4./ Annal. d. Phys. 19, 301 /1906/
 - 5./ Ann. Chim. Phys. 4 26, 109 /1872/

nél tapasztalt anomáliákból következtetett a hidratációra.-

Ujabban Frazer, Jones, Getman, Bassett és különösen Biltz foglalkoztak hasonló vizsgálatokkal és kimutatták, hogy a fagyáspont csökkenésén kívül még a forráspont emelkedés, tenziócsökkenés és oldóképesség csökkenés terén is találkoznak hasonló anomáliákkal.-

érvek

Más 88888 is szólunk az ionok vizsphaerája mellett.-

Erős sav és lúg semlegesítésekor térfogat nagyobbodás észlelhető, még pedig minden g atomsúlynyi H és OH ion után 20 cm.³ 1.

A térfogat nagyobbodást minden bizonnyal a H és OH ionok molekulává való egyesülésekor felszabaduló vizsphaerák okozzák.- Hasonló okra vezethető vissza az a körülmény is, hogy asóoldatban levő víz kisebb térfogatot foglal el, mint amekkorát só hozzáadása nélkül betölt.² - Elektrolitek oldásakor tehát összehuzódás áll be, amely a végtelen hígításig állandóan gyarapszik, amikor is az ionizáció a legteljesebb.-³ - Többértékű elektrolitek sokkal nagyobb contractióval van egybekötve, mint az egyvegyértékűeké.-

Érdekes jelenség, hogy az ionmozgékonyosság, amelynek azonos töltés esetén tulajdonképpen épp az iontérfogattól kell függnie, némely esetben a várakozás ellenére, az atom térfogat nagyobbodásával párhuzamosan nagyobbodik.- A Li, Na, K, Rb és Cs ionok atomtérfogata 22-ről 71-re emelkedik, mozgékonyáguk azonban ugyanabban a sorrendben 33.4-ről 68.2-re nő, az illető oldatok viszkozitása pedig hasonló sorrendben csökken.- Ezzel ellentétben fenti fémeknek higanyban mért diffúziósebessége atomtérfogatukkal fordítva, tehát a várakozásnak megfelelően nő.-

Kohlrausch 1902 évi munkájában kifejti, hogy az ionok mozgékonyága első sorban az ion vízburkától függ.- Az oldott

- 1./ Ostwald, Lehrb.d.allgem.Chem.2.Aufl.II.1.799
- 2./ Mc.Gregor Zeitschr.f.phys.Chem.9 231 /1892/
- 3./ W.R.Bousfield.Zeitschr.f.phys.Chem53 257 /1905/

részecske nagyobbodása az oldószer ~~víz~~molekulák felhasználásával általában annál nagyobb, minél kisebb az ionmag és minél nagyobb a vegyérték.

Az ion vegyértékének azaz elektromos töltésének oldatban való nagyobbodása mindig egyuttal térfogatának növekedésével is jár. - Viszont ha egy ionmag nagysága átlépi a normális ion-nagyság határát, /egyértékű org. ionok/ úgy az oldószer részvétele az ion felépítésében teljesen vissza szorul. - Az e/r viszony / e az ionelektr. töltése, r annak radiusa/ ¹ Hevesy Gy. szerint első megközelítésben constans marad. - Ha pedig az elektromos töltésű részecskék koncentrációja oly nagy, hogy az oldószermolekulák száma már nem elegendő a normális ion-nagyság felépítéséhez /olvaszott sók/ úgy az ion anomál nagyságú mozgékonyssággal tűnik ki. -

Thomas és Baldwin² bázisos chromsulfátot~~t~~ semleges sók hozzáadásával oldatban volt képes tartani akkor is, amidőn az egyidejűleg az oldathoz adott lugmennyiség sóhoz~~zá~~-adása nélkül bőségesen elegendő lett volna ahhoz, hogy a chrom nagy részét bázisos csapadék alakjában kiválassza. - Szerzők e hatás okát abban látják, hogy az oldathoz adott semleges sók, - amint alábbiakban a semleges sókról általában látni fogjuk - a gyengén savanyú vegyhatású oldat savanyúságát jelentékenyen emelik és megközelítőleg úgy hatnak, mintha savat adtunk volna az oldathoz. - Itt azonban alighanem a semleges sónak egy másik szintén nem jelentéktelen hatásáról is van szó. - A só t.i. a feles víz egy részét elvonja, és így megakadályozza, a chromsulfát ~~hydroly~~zálását. - Mindkét hatás az oldathoz adott sóionok hidratációjának tudható be. -

Számos szerző, legfőképen Euler³, Lunden⁴, Rothmund⁵

-
1. / Lahrb.d.Rad.u.Elektr. Band XIII. Heft 3. Szept. 1916. Math. és Természett. Ért. XXXIII. 3, 507 /1915./
 2. / Journ. Amer. Chem Soc. 41 1981 /1919/
 3. / Zeitschr. f. phys. Chem. 31 360 /1899/ 49 303 /1904/
 4. / Medd. K. Vetensk. Nobelinst. 1911. 2. No. 5.
 5. / Zeitschr. f. phys. Chem. 33 401 /1900/

Biltz¹ és Mc Lachlan² oldott anyagoknak a víz/oldóképességére gyakorolt befolyását tanulmányozták.- Davson és Mc Crae³
Davson⁴, Rothmund és Wilsmore⁵ Steiner⁶ és Knopp⁷ legfőképp pedig J.Ch.Philipp és A.Brammley⁸ megoszlási coefficienteknek elektrolytek hozzáadására történő eltérőlődését tette tanulmányuk tárgyává.- Eanti jelenségek oka szintén az ionok hydratációja amennyiben az oldott ionok az oldószer egy részét lekötve, annak további oldóképességét csökkentik.-

Nem vizes oldatokban ionsolvátok képződését ugyan még nem tanulmányozták, oly alaposan, mint az ionhydrátok képződését, de azért ezek létezését is joggal feltételezhetjük.-⁹

1./ Zeitschr.f.phys.Chem.43 193./1902 /

2./ Ibid.44 600 /1903./

3./ Transact.Chem Soc./1901./79 493,

4./ Zeitschr. f.phys.Chem.56 605/1906/

5./ Ibid.40 624 /1902/

6./ Ann.Phys.1894 /2/ 52 255

7./ Zeitschr.f.Phys Chem.48 97 /1904/

8./ Trans.ChemSoc.1915 Vol.107, 377 és 1832.

9./ Walden.Zeitschr.f.phys.Chem55 244 /1906/ és 60 87,
/1907/

Eddigi quantitativ hydrátvíz meghatározások.

Nernst¹ és tanítványai kísérelték meg először 1900. ban a hydrátátó^{is}x nagyság^{át} quantitativ meghatározni.- Egy elektrolyt oldatához indifferens nem elektrolytet^t adtak egyenletes concentrációban és áramot vezettek rajta keresztül.- Elektrolysis után az elektrodok közelében az indifferens anyag concentr^{it}iójában változást észleltek, amely változást az elektrolyt ionjai által ellenkező irányokban transportált vízmennyiségek egyenlőtlen nagyságának tulajdonították.- Fenti concentr^{it}ió változásból az ionok viszonylagos hydratáció fokára lehet következtetni.- Indifferens anyagul azaz indikátorul csupán olyan anyagok használhatók, amelyek az elektromos^{tér}ben nem szenvednek eltolódást, /mint ahogyan a kolloidoknál az megfigyelhető/, az oldott sókhoz semmi módon nem kötődnek, sem pedig az elektródoknál nem fejtenek ki chemiai hatást.- Nernst tanítványai elektrolyt^{is}képen H_2SO_4 , HCl , HBr és HNO_3 -t használtak, indikátornak pedig bórsavat. Azonban egyrészt az anal^{is}is bizonytalansága, másrészt a concentráció változás csekély volta miatt határozott következtetéseket nem voltak képesek levonni.- 1902-ben Lobry de Bruyn², 1906-ban Morgan és Kannolt³ végeztek hasonló kísérleteket, azonban a módszerek tökéletlensége miatt ők is kevés eredménnyel.- Lobry de Bruyn a kísérletek^{er}eredménytelensége folytán a hydratációt tagadja, és megállapítja: "Les ions n' emportent pas le dissolvant avec eux mais se mouvent seuls et libres."

⁴
Buchböck Gusztávnak, köszönhetjük a Nernst által adott elv^{elő} eredményes alkalmazását.- O HCl oldatokat elektrolysált, indikátorul mannitot illetve resorcint használva.- Megállapította, hogy az elektrolysis folyamán az ionok vize^ttransportál

-
- 1./ Gött.Nachr.1900, Heft 1.
 - 2./ Rec.trav.Chim.22 430, /1903/
 - 3./ Journ.Amer.Chem.Soc.28 572 /1906/
 - 4./ Zeitschr.f.phys.Chem.55 563 /1906/

nak az elektrodok felé.-X/Y viszony /amelyben X a H ionokkal és Y a Cl ionokkal associált vízmolekulák számát jelenti/ kisebbedik, ha a sav koncentrációja csökken.- Kísérletei alapján valószínű, hogy végtelen hígításhál a Cl ion^{ion} négy molekula vízzel van associálva, ha a H egy molekula vízzel vándorol.-

Buchböck munkájához csatlakozik Washburn munkája¹ aki K, Na és Li chlorid oldatot elektrolizált, arsentrioxid, nádcukor, illetve raffinose indikátorok jelenlétében.- Utóbbiak koncentrációját forgató képességük mérése után határozta meg, elektrolysis előtt és után.- Ujabban Remy² végzett hasonló méréseket, azonban indikátor helyett a két elektrod között egy réteget gelatinált és az ily módon elválasztott két oldat térfogat változását mérte.- Méréseinek eredményei fenti mérésekkel jól megegyeznek.-

Az ionok víztransportja következtében természetesen correctióra szorulnak mindazok az átviteli számok, amelyeket elektrolitek koncentrált oldat^{ta}ban Hittorf módszerével megállapítottak, azon feltevésből kiindulva, hogy az oldószer molekulái az elektrolysis folyama alatt nem tolódnak el.-

Denison és Steele³ "mozgó határok módszere" az ionmozgékonyságok meghatározására a víztömegek átvitelétől független. Washburn az ionmozgékonytságot meghatározta, Hittorf módszerével, a víztransportnak megfelelő correctiót alkalmazott, és az így kapott számok kitűnően összemegyeztek Denison és Steele adataival.-

A különbség a Hittorf-féle és a Denison és Steele-féle valódi átviteli számok között csak koncentrált oldatoknál áll fenn, mivel nagy hígítás esetén a víz relatív koncentráció változása a víztransport következtében elhanyagolható.-

A valódi és a Hittorf-féle átviteli számok mérése

-
- 1./ Technological Quarterly 21, 168, 290 /1908/; Journ. Amer.Chem Soc.31 /1909./; Zeitschr.f.Phys.Chem.66 513, /1909/
 - 2./ Ibid.89, 529 /1915/
 - 3./ Ibid.57, 110-127 /1907/

révén egy másik módszer áll rendelkezésünkre, a relatív hidratáció meghatározására, melyet elszörő Riesenfeld és Reinhold¹ alkalmaztak.-

W.R. Bousfield², Stokes törvényének felhasználásával,- amely összefüggést állapít meg az ionradius, az oldószer belső surlódása és az oldat elektrolytes ellenállása között, - a következő okoskodás alapján ^{kiszámítható} mutatta ki az ionhydratációt^{nagyságát}.- Mivel a vízburok nagysága mellett az atom aránylag kis térfogata elhanyagolható, az ion rádiusa mértéke a vízburok tömegének, amely viszont az elektrolytes ellenállás nagyságából, /ismerve az oldószer belső surlódását/ kiszámítható.- Az ionradiusból pedig, az egész complexumot csupán vízből állónak képzelve, kiszámítható az ionnal vándorló víztömeg mennyisége, azaz az ionhydratáció nagysága.-

A fent említett módszerekkel nyerhető értékek természetesen csupán a relatív hidratációkra vonatkoznak, amidőn is egy kiválasztott ion hidratációját önkényes egységnek véve, a többi ion hidratációja kiszámítható.- Azonban az alap-egység változtatásával a különböző ionok hidratációja közötti arány is megváltozik.- Pld.Buchöck és Washburn méréseinél a H ion hidratációját önkényesen egynek véve a Cl ion hidratációja négynek adódik, és a Li ioné 13.9-nek.- Ha viszont 2-nek vesszük a hydrogen ion hidratációját úgy a chlor ioné 9 és a Li ioné 25.3-

Riesenfeld és Reinhold³ a két legutóbb említett módszer combinációja útján képesek voltak az ionokhoz kötött vízmolekulák számát az egyes ionokra nézve külön-külön meghatározni.- Adataik azonban még nagyon bizonytalanok, mivel az átviteli számoknak a koncentrációval való változása nem elég pontosan ismert és a Stokes-féle elv felhasználása is bizonyos elhanyagolásokkal van egybekötve.-

-
- 1./ Zeitschr.f.phys.Chem.66 672, /1909/
 - 2./ Ibid.53, 257 /1905/
 - 3./ Zeitschr.f.phys.Chem.66 672, /1909/

Ami mindenestre bebizonyosodott, hogy a legtöbb ion hidratációja sokkal nagyobb, mint ahogyan azelőtt feltételezték;¹ az egyes ionokkal asszociálódott vízmolekulák száma Riesenfeld és Reinhold kísérletei szerint különböző mérésekből a következőnek adódott: K 21-22-23; Na 29-71; Li 68-100-150-158; Cl 21-22-23-29-50;

Amint a fenti számadatokból látható különböző mérések, amelyekben az ionok különböző vegyületei vannak alapul véve, egymástól gyakran tetemesen elütő eredményeket szolgáltatnak.- A Li ion legalacsonyabb értéke a Li J-ből a Cl ion legmagasabb értéke a Li Cl -ből van meghatározva.-

Gilbert N. Lewis² és tőle függetlenül Reinhold³ egy másik módszert dolgoztak ki, hydrátszámok meghatározására, amelynek gondolatmenete a következő:

Egy koncentrációs láncnál a szabad energia változásának helyes mértéke az elektromotors erő, amely fellép, midőn sőt magasabb koncentrációjú helyről alacsonyabbra viszunk át.- A feltevés természetesen csak akkor helyes, ha a koncentrációs láncban a sóvándorlása az egyedül lefolyó jelenség elektromos

áram ~~áthaladásakor~~ áthaladásakor.- Ez az eset azonban nem áll mindig fenn, mivel a hydrációs jelenségek következtében a víz vándorlásával is számot kell vetnünk.- Ha feltételezzük, hogy a koncentrációs lánc⁰ elektromotors ereje az aktivitással /látszólagos koncentráció/ arányos úgy az átvándorolt víz mennyiségét és elektromotors⁰ erőkből kiszámíthatjuk.- Képzeljünk egy gázláncot, thallium elektródokkal és ezeket körülvevő két külön oldattal, amelyek egyenlő töménységű thallium chloridot tartalmaznak, az egyik azonban ezenkívül még cukorra nézve egy molos. Egy ilyen galvánláncban a víz aktivitása a cukros thallium chlorid oldatban két százalékkal kisebb lesz, mint a másik ol-

1./ Számszerű adatokat lásd alább.

2./ Zeitschr.f.Elektroch. 14 509 /1908/

3./ Ibid. 14, 765 /1908/

latban és miután csupán a víz vándorlása van egy ilyen láncban a szabad energia változásával egybekötve, a lánc elektromotoros ereje mértéke lesz az átvándorolt víz mennyiségnek.^d - E módszer használhatósága egyelőre még nincs kipróbálva.-

Az ionhydrátviz quantitativ meghatározása semleges sóknak a savak hidrogén-ion koncentrációjára gyakorolt befolyása révén.

Sv. Arrhenius¹ észrevéve, hogy az erősen disszociált elektrolitek/pl. erős savak/ a tör^{én}meghatás törvények nem holdnak, annak megállapítására törekedett, hogy gyenge savak dissoc.constansa semleges sók hozzáadására állandó marad-e? E célból gyenge savaknak a cukor inverziójára gyakorolt katalytikus hatását vizsgálta, ^{hig,} gyenge savakban semleges s ók különböző mennyiségeit oldva.- Az inverzió sebessége, amely arányos a katalysáló hatást kifejtő H ionok számával, semleges sók hatására a sók koncentrációjával erősen emelkedett.- Arrhenius a hydrátáció elméletét még nem ismerte, és azt hitte, hogy a semleges sók a sav disszociáció fokát növelik és ily módon szaporítják a H ionok számát.-

G Poma² az Arrhenius által megfigyelt sóhatást tovább vizsgálta, azonban elvetette az ő mérési módszerét, mivel feltételezte, hogy nem csak a sav kat^{ion}ionja / a H ionok/, hanem a sav anionja, a sóionjai, valamint a só- és sav- molekulák is fejtenek ki kisebb mértékben katalysáló hatást,³ amely ha-

1./ Zeitschr.f.phys.Cjem.31. 197 /1899/

2./ G.Poma és A.Patronin Zeitschr.f.phys.Chem.87. 196 /1914/ és G.Poma ibid. 88. 671 /1914/

3./ Hugh Stott Taylor, Chem.Zentrbl.1913.XI.1547.G.Poma és B.Tanti Zeitschr.f.phys.Cjem.79. 55 azonkívül újabban /1910-12/ Bohdán v.Szyszkowszky, Snethlage, E.Goldschmidt és S.F. Acree.

tások a mérések eredményét bizonytalanná teszik.- Poma koncentrációs láncok elektromotoros erejét mérte megfelelőképen megválasztott elektrodok segélyével és az elektromotoros erő változásából számította ki, hogy az oldathoz adott semleges sók milyen befolyást gyakorolnak az oldatban lévő egyéb ionok /sav, lúg, só/ aktivitására, azaz látszólagos koncentrációjára.-

Poma már ismerte a hidratáció theoriáját, és így a jelenségeknek helyesebb magyarázatot ^{vlet} képes adni.- Szerinte az ionok általában hidratálva vannak, s a hidratáció feka a végtelen hígításnál éri^{el} el maximális értékét; nagyobb koncentráció esetében pedig a vízmentes ionok és az ion hidratok egyensúlyt tartanak fenn egymással.- Pl. a H ionoknál ez az egyensúly így tüntethető fel:

$$\frac{[H^+][H_2O]^n}{[H^+(H_2O)_n]} = k \quad \text{H} \quad \frac{[H^+]}{[H_2O]^n} = k.$$

Fenti szerző szerint a hidratált ionok komplex ionoknak tekinthetők és így az egyensúlyban, amely az elektrod és az oldatban foglalt ionok között létrejön nem vesznek részt csak annyiban, amennyiben a víztelen ionokkal egyensúlyt tartanak fenn.- Semleges só hatására már-már most minthogy ezek ionjai szintén hidratálódnak és így vizet vonnak el, az oldatban jelenlévő egyéb ionok hidrat víztartalma csökken, helyesebben a de-hidratált ionoknak a száma emelkedik.- A dehidratált ionok viszont az elektrod és az oldat közti potenciál különbséget befolyásolják, ami mértéke lehet az illető ionok aktivitásának, azaz látszólagos koncentrációjának.- Poma a fent említett elv felhasználásával Cu illetve H ion koncentrációkat mért Cu SO₄, Cu /No 3/2, illetve H Cl és CH₃ COOH oldatokban, tisztán és semleges alkálisók /sulfátok, nitrátok és chloridok/ jelenlétében.- Méréseiből szabály-

szerű következtetéseket nem volt képes levonni.- Említésre méltó, hogy Poma hig savakhoz semleges sók kisebb mennyiségű hozzáadására ~~az H ion koncentráció csökkenést tapasztalt~~, ami - legalább is az esetek egy részében - sem az általa felállított elmélettel, sem más később említendő irodalmi adatokkal nem egyeztethető össze.-

H.S. Harned¹ hasonló/méréseket végzett, mint Poma azonban nála, utóbbi adatival ellentétben, minden esetben a H ionok koncentrációjának emelkedése észlelhető, a semleges sóknak ugy alacsonyabb, mint magasabb koncentrációja esetében.- Ő sem igyekezett a hidratáció fokára vonatkozólag számszerű adatokat levezetni,

J.A.Wilson², 1 n, 0.1n és 0.025n H_2SO_4 és 0.004n H Cl, Thomas és Baldwin³ pedig 0.0005n H_2SO_4 H ion koncentrációját mérte elektrometriás úton, tisztán és 1-4n Na Cl tartalmu közegben;- a kapott H ion koncentrációk logaritmusának a só koncentrációjával való változását koordináta rendszerben ábrázolva egyenes vonalakat nyertek, amelyek ugyanannál a savnál egymással párhuzamosan haladnak.- Wilson a 0.004 n H Cl.-~~el~~kapott eredményekből meghatározta több sónak a hidratáció fokát, végtelen hígítás esetében, amely hidratációs számok a só anionja és kationja által megkötött víz/összmennyiségét jelentik.- ⁴ Thomas és Baldwin⁵ továbbá Wilson többek közt azt találták, hogy amíg az alkáli chloridok általában emelik a savak H ion koncentrációját, addig a sulfátok azt csökkentik, annak ellenére, hogy más jelenségek alapján határozottan állíthatjuk, hogy jobban vannak hidratálva mint a chloridok.- Wilson végeconclusióképen megjegyzi, hogy a sulfátok fenti viselkedését talán hasonló erők okozzák mint amelyek a hidratációt hozzák létre.- Azonkívül a sulfátoknak

1./ Journ. Ann. Chem. Soc. 37, 2460 /1915/

2./ Ibid. 42, 715 /1920./

3./ Ibid. 41, 1981 /1919/

4./ Wilson számításainak gondolatmenetére és végeredményeire alább még visszatérek.

5./ Loc.cit.

az a hajlamuk, hogy könnyen képeznek additív complex vegyületeket, esetleg szintén magyarázatot nyújthat.- ¹

Az irodalmi adatok összefoglalása.

A kísérletek terve.

Amint az eddigiekben láttuk, számos jelenség jogosulttá teszi azt a feltevést, hogy az ionok vizes oldatokban hidratálva vannak.- E feltevésből kiindulva többen meg is kísérelték, a hidratáció nagyságának meghatározását.- A hidratáció fokának mérésére elvileg felhasználhatók ugyyszólván mindazok a jelenségek, amelyekben a hidratáció megnyilvánul.- Ezen jelenségek közül mint már láttuk, a legfontosabbak:

1., színes anyagok oldatának absorptív spektrumában beálló változás, sók hozzáadására.-

2., Oldatok /pl.cukeroldat/ belső surlódásának másképp meg nem magyarázható magas volta.-

3., Az oldatok fagyáspontcsökkenése, forráspontemelkedése és tensiócsökkenése terén tapasztalt anomáliák.-

4., Savak és lúgok egymással való egyesítésekor tapasztalt térfogat megnövekedés.-

5., Elektrolitek oldásakor beálló contractio .-

6., Az ionok mozgékonyága, elektromos töltése és térfogata közti sajátos összefüggés.-

1./ Wilson szösz szerint így fejezi ki magát:

"The peculiar behavior of the sulfates in lowering the hydrogen-ion concentration of acid solutions, may after all be found to be due to the same forces, as bring about hydration.-

. The tendency of sulfates to form addition compounds, may eventually afford an explanation.

7., Semleges sóknak az oldószer oldóképességére gyakorolt csökkentő hatása.-

8., Semleges sóknak az oldatban jelenlévő más elektroli-
tek aktivitására gyakorolt növelő hatása.-

9., Elektrolízis alkalmazásával az elektrodok közelében meg-
figyelhető oldószer eltolódás.-

10., A valódi és Hittorf -féle átviteli számok különböző-
sége.-

Quantitatív meghatározásokra a fenti jelenségeknek
csak egymémelyikét használták fel.- Így a legutóbb említett
két jelenség közül az előbbit Buchböck, Washburn és Remy hasz-
nálták fel, relatív hidratatszámok meghatározására, és hasonló
értékeket nyert Riesenfeld és Reinhold az utóbbi módszerrel.-
Bousfield, Stokes elvének felhasználásával az oldatok elektroly-
tes ellenállásából számította ki, az ionok relatív hidratáci-
óját.- Ezen utóbbi módszert Riesenfeld és Reinhold fenti mód-
szerével kombinálva ugyancsak Riesenfeld és Reinhold az egyes
ionokhoz kötött hidratvíz abszolút mennyiségét határozták meg,
de az eredmények ingadozók és valószínűtlenek.-

Mivel/hogy az irodalomban nem találhatók mai napig
az ionok hidratációjára vonatkozó megbízható, reális és absu-
lut /nem relatív/ion hidratációk értékek, kísérletet tettem,
e dolgozat keretében, ilyen számokat meghatározni.-

Ama sokféle jelenség közül, amelyek a fentiek sze-
rint a hidratáció fokának meghatározására felhasználhatók,
a jelen dolgozatomban semleges sóknak az oldatban jelenlévő
más elektrolyt /sav/ aktivitására gyakorolt befolyását tettem
tanulmányom tárgyává.- A meghatározások két/féle módon történ-
tek, még pedig elektrometriás módszerrel, és inversió-sebes-
ség mérése útján.-

hasonló méréseket végzett.- Wilson ezenfelül quantitativ számításokat is eszközölt, az anion és kation által kötött vízmolekulák összmenyiségére nézve.- Meg kell említenem, hogy említett amerikai szerzők munkái, amelyek dolgozatom szempontjából egy a legnagyobb jelentőségűek, mérésük befejezéséig (1920 december) a külföldi tudományos folyóiratok egy részének háboru okozta elérhetetlensége folytán ismeretlenek voltak előttem.- Csupán 1920. tavaszán, az akkori amerikai jótekonysági könyvactió révén került az elmaradt folyóiratok egyrésze ismét könyvtárainkba, amikor is fenti munkákat közelebbről megismerhettem.- A legutóbb idézett szerző mérései több ponton hasonlatosak saját - tőle függetlenül végzett - méréseimhez.- Az e mérésekből Wilson által levezetett számítási módszer segítségével nyert hidratációs értékek kielégítő összhangzásban vannak az ő eredményeivel.-

Kísérleti berendezés.

Méréseimhez használt oldatokat Kahlbaum, -illetve Merck - féle garantált tisztaságu vegyszerekből készítettem, amelyeket felhasználásuk előtt hosszabb ideig exsiccatorban tartottam.- A semleges sóval kombinált savoldat úgy készült, hogy pontosan kikalibrált 100 cm^3 -es mérőlombikba belevittem, a finoman porított sónak pontosan lemért mennyiségét, hozzáadtam 50 cm^3 pontos, factor nélküli savoldatot, amelynek koncentrációja a kétszefese volt a leendő oldat sav koncentrációjának, majd az oldatot ellenőrzött tisztaságu destillált vízzel felhígítva, 18 C^0 -os vízfürdőben temperálva, jelig feltöltöttem.- Az oldatokat jénai üvegből készült, jól kigőzöltetett lombikokban tartottam el, a mérés megkezdéséig.- A kész oldatok fajsúlyát minden esetben piknométerrel megállapítottam 18 C^0 -on.

A hidrogén elektrodok előállításához hig kénssav elektrolízise útján fejlesztettem hidrogén gázt.- Az e célra használt, Thom-féle vízbontó készülékben az elektrodokat egymástól pergament diafragma választotta el; a fejlődő hidrogén gázt lugos pyrogallal oldaton majd destillált vizen vezettem keresztül.- A gázvezető cső kihuzott végét az elektrod oldatába való mártás előtt a megfelelő oldattal öblítettem át.- A gázlánc összeállításánál a következő cautiálakat alkalmaztam:

1., Hogy a platinozott platina elektrodot körülvevő hidrogén atmoszféra diffúziója teljesen ki legyen kúszbólve és a becsiszolt-dugós elektrod használatával járó csapzsir, illetve higanytömités alkalmazása kikerülhető legyen, beforrasztott végű elektrod edényeket használtam.-

2., Hogy a mérendő potenciál különbség lehetőleg gyorsan beálljon, és így annál biztosabban mérhető legyen, kis méreteket használtam.- 1 cm. hosszú platinhuzal-elektro-olyképen dot forrasztattam a 3.5×10^{-3} cm.³ térfogatú elektrod edénybe, hogy a huzalnak az edényben lévő része oldalt csapva, az elektrod edény falát hegyével érintette.- Az elektrod megtöltésekor azután a hidrogén gáz mennyiségét olyképen szabályoztam, hogy a platinátu hegye csupán az oldószer meniskusának a szélét érintse.-

3., Hogy az oldat párolgását és így koncentráció változását megakadályozzam, az elektrod nyitott végét gummisapkával födtem le, és azt csak a mérés idejére távolítottam el.-

4., Eliminálandó az oldatok egymásba való diffúzióját, az összekötő oldatot és a mérendő oldatot agar- agaros hajszálcsővel hoztam egymással érintkezésbe a mérés idejére.- Mérés után a hajszálcövet azonnal ismét eltávolítottam,- Hasonló célból a levezető elektrodoképen használt telített K Cl-es calomel elektródot Sand¹ javaslata szerint az üvegcsap fölött

töltéssérrel láttam el, hogy az elektródnak az összekötő oldat-
ba merülő vége alaposan átöblíthető legyen, ami által a
bediffundált ionok ismét könnyen eltávolíthatók.-

5., Hogy a diffúziós potenciált lehetőleg eliminál-
jam, N. Bjerrum ¹ *savaslata* szerint előbb telített, majd félig telített
K Cl oldat közbeiktatásával mértem a gázláncot.- A nyert
elektromotoros erőből extrapoláció folytán ~~nyertem~~ ^{szabtam} a gáz-
lánc valódi, diffúziós potenciál nélküli elektromotoros ere-
jéhez.- A diffúziós potenciál kérdésére alább még részlete-
sen visszatér ek.-

A gázláncok elektromotors erejét kompensációs mód-
szerrel Deprez-D'Arsonval-féle galvanométer segítségével hatá-
roztam meg, amelynek *charakteristikumai* : 10^{-10} ampère érzé-
kenység és 460 ohm teljes ellenállás.- Kimérése céljából ál-
landóan 23,000 ohm ellenállás volt az áramkörbe kapcsolva.-
Normal elemek Weston-féle elemet használtam, amelyet a
"Magyar kir. Központi Mértékügyi Intézet" hitelesített.-

A méréseknél ugyanazon oldattal mindig 3-4 elektro-
dot töltöttem meg egyszerre, és a méréseket a következő napon
megismételtem, az elektródokat újra töltve.- Az eredmények
középértékét csak olyan esetben használtam fel, amidőn a kü-
lönböző elektródokkal mért elektromotoros erők legfeljebb 0.5
millivolttal különböztek egymástól.- Minden mérés sorozat
együttal 2-3 olyan elektródot is tartalmazott, amelyek a meg-
felelő koncentrációju savoldattal voltak megtöltve, semleges
só hozzáadása nélkül.- A levezető elektródnak használt teli-
tett K Cl-os calomel elektródot időközönként "standard ace-
tal oldattal" ² ellenőriztem.-

1./ Zeitschr.f.phys Chem. 53. 428 /1905/

2./ Összetételét lásd: Leonor Michaelis; "Die Wasser-
stoffionen-konzentration"/156old./ Monographien aus der Gesamtlg.
d.Phys.d.Pflanzen u.d.Tierze I.Band.-

A kísérletek eredményei.

Fenti módszerrel való méréseim eredményeit az §§§§
§§§§§§ I.II.III.IV. és V. táblázatokban foglalom össze.-

Az egyes táblázatokban táblázatfejképen közlöm,
a gázláncok összetételét.- Alatta az első függőleges oszlop
a használt semleges só mennyiségét és koncentrációját tartal-
mazza.- A második és harmadik oszlopokban a telített illetve
félíg telített K Cl összekötő oldat közbeiktatásával mért
gázláncok elektromotoros erejét tüntetem fel, a mért oldat
hőmérsékletével egyetemben.- A második és harmadik függőle-
ges sor adatiból a ^ahydrogén-ion koncentrációt /hydrogénszám-
/H⁺ /számítottam ki és a kapott eredményeket a negyedik osz-
lopba irtam.- Ezen ut-¹óbbi adatokat mind 20 C°-ra vonatkoztat-
tam.- A számításokhoz a Matula-féle táblázatokat használtam
fel.- Olyan esetekben, amidőn az alkalmazott magasabb concentra-
ciók miatt a Matula-féle táblázatokat nem használhattam, a
L. Michaelis ² által közölt táblázatokat vettem igénybe.- Az
ötödik oszlop log. /H⁺ / -t tartalmaz, amely számok graphikus
ábrázolásra rendkívül alkalmasak.- Ez az oszlop csupán az I.
táblázatban van meg.- A "/H⁺/" jelzésű oszlopban /H⁺ / az
m aequivalensúlynyi semleges sót tartalmazó savoldat H ion
concentrációját jelenti "a" pedig a savoldat H ion concentra-
tióját jelképezi, semleges só hozzáadása nélkül.-

Szóval /H⁺ /hányados azt fejezi ki, hogy m g aequi-
valensúlynyi semleges só hozzáadására a sav H ion-concentrá-
tiója hányszorosára emelkedett.- Végre az utolsó oszlop "h"
jelzéssel a hidratációs értékeket közli, amelyek meg mondják,
hogy 1 g egyenértéksúlynyi semleges só, az alkalmazott concen-
tráció esetén hány g molekula-súlynyi vizet köt meg hidratvíz
alakjában.-

1./ Matula, Tabellen für Ionenconcentrations-Bestimmungen.
Kolloidchem. Beihefte VIII.311 /1916/
2./ Loc.cit.

A képletet, amelyet utóbbi érték kiszámítására használtam, Wilson vezette le tapasztalati úton. - Wilson t.i. azt tapasztalta, hogy ha $\log / H^+ /$ értékeket mint m függvényét grafikusán ábrázoljuk, /ahol "m" a semleges só g-aequivalensúlyainak számát literenként jelenti/ egyenes vonalakat nyerünk. - Ebből azt következik, hogy $\log / H^+ /$ értéke m -el lineárisan változik, azaz fennáll a következő összefüggés:

$$\log / H^+ / = \log a - \frac{1}{m} \log w \quad \text{I.}$$

ahol w egy faktort jelent, amely egy bizonyos semleges sóra nézve jellemző és a koncentrációtól független. - Mivel fenti egyenletben $\log a$ is állandó, $\log / H^+ /$ értéke csupán m változásától függ. -

Ha már most w jelenti az 1. oldatban lévő összes viz mol-jainak a számát, tekintet nélkül, hogy ez mint hidrat-víz van-e megkötve, vagy pedig szabadon van jelen, meg kell állapítanunk, hogy w milyen arány szerint oszlik meg a szabad és a kötött víz között. - Mivel m aequivaleensúlyai só anyagi-

1. / Wilson az itt ismertetett egyenlet levezetésénél nem ad tárgyi magyarázatot, arra nézve, hogy a semleges só által kifejtett H ion-koncentráció növelő hatást ő tulajdonképpen hogyan értelmezi. - Wilson a semleges sók ionjainak hallgatólagos módon nyilván a következő szerepet tulajdonítja, amit arra dr. Gróh Gyula professor úr volt szíves figyelmemet felhívni. - E szerint a sav oldathoz adott semleges sók ionjai az oldat víz tartalmának egy részét hidratvíz alakjában megkötik, amely víz mennyiségből a sav ionjai kiszorulnak. - A H ionok számára fenti vízmennyiség mint oldószer elveszettnek tekinthető tehát természetes, hogy a fennmaradt oldószer térfogat egységében a H ionok száma megnövekedik. - E magyarázat szerint az a víz mennyiség, amelyet a sav oldathoz adott semleges só ionjai megkötnek, a sav ionjai számára ép úgy nem szerepel többé oldószer gyanánt, mintha azt a hig oldatból kifagyasztottuk volna.

szorosára emeli a sav töménységét, ahányadszoros térfogatra betöményíti viz elvonásával a savat, ezért $\frac{H^+}{a}$ -szoros a koncentráció emelkedés, úgy $w \cdot \frac{a}{H^+}$ vízmennyiségbe szorul össze az oldatban lévő sav.- Másszóval, n aequivalensúlynyi só hozzáadására nem w , hanem már csak $w \cdot \frac{a}{H^+}$ szabad vízmennyiség áll a sav rendelkezésére.- A fennmaradt vízmennyiség viszont amely $w - \left(\frac{a}{H^+} w \right)$ g mol vízzel egyenlő, hidratvíz alakjában kötöttik meg.- Utóbbi vízmennyiség $1/n$ -szerese képezi az 1 g aequivalensúlynyi semleges só hidratvizét, az adott koncentráció esetén amely értéket h -val jelölünk.- Tehát:

$$h = 1/n \cdot \left(w - w \frac{a}{H^+} \right) = w/n \cdot \left(1 - \frac{a}{H^+} \right) \quad \text{II.}$$

Az I. egyenlet szerint $\log \frac{H^+}{a}$ egyenlő bm és ebből $\frac{a}{H^+} = 10^{-bm}$.

Utóbbi értéket a II. egyenletbe helyettesítve, az a következőképen alakul:

$$h = w/n \left(1 - 10^{-bm} \right) \quad \text{III.}$$

H^+ és " a " értékeket elektrometriás mérések útján nyertem, w értékét pedig az oldat fajsúlyából számítottam ki.-

I. T Á B L Á Z A T.

/Pt/ /platinozott/	H ₂ 1 atm.	0.1 n ecetsav X n. seml. só	Összekötőoldat tel. f.tel. K Cl K Cl.	K Cl, H ₂ Cl ₂ /telített/ H ₂ Cl ₂ , Hg /szilárd/		h
				log. /H ⁺ /	/H ⁺ / a	
Semleges só	Millivolt /tel.össz- szekötő oldat/	Millivolt f./tel.össz- szekötő oldat/	/H ⁺ / 20 C°			
-----	418.1/13°	418.1/12°	0.00127	-2.90	1.00	-----
1 n K Cl.	411.2/16.5	411.2/17°	0.00176	-2.78	1.31	12.59
2 n "	409.0/16.5	408.9/17°	0.00181	-2.74	1.43	7.23
3 n "	406.2/16.5	405.9/17°	0.00201	-2.70	1.58	6.15
1 n Na Cl.	407.3/13	407.6/13°	0.00201	-2.70	1.58	19.88
2 n "	400.9/13	400.1/13°	0.00249	-2.60	1.96	13.01
3 n "	393.1/13	391.1/13°	0.00326	-2.49	2.57	10.55
4 n "	388.4/11	388.4/13°	0.00451	-2.35	3.55	9.10
1 n Li Cl.	400.2/15	395.9/15.5	0.00218	-2.66	1.72	22.46
3 n "	378.2/15	373.4/15.5	0.00524	-2.28	4.13	12.95
5 n "	355.5/15	350.8/15.5	0.0131	-1.88	10.31	8.82
7 n "	330.7/15	325.3/15.5	0.0347	-1.46	27.32	6.34
9 n "	300.2/15	296.9/15.5	0.129	-0.89	101.57	4.82
11 n "	274.6/15	276.13/15.5	0.445	-0.35	350.39	3.74
13 n "	247.7/15	248.3/15.5	1.260	-0.10	992.12	2.99
1 n Sr Cl ₂	398.0/17	394.2/17	0.00238	-2.62	1.87	23.39
2 n "	390.4/17	385.5/17	0.00308	-2.51	2.43	13.21
4 n "	363.8/17	356.9/17	0.00830	-2.08	6.54	7.32
3 n "	375.9/16	369.9/17	0.00526	-2.28	4.14	10.05
1 n Ca Cl	396.7/11	394.4/11	0.00285	-2.55	2.24	30.29
2 n "	384.6/13	380.5/13	0.00426	-2.37	3.35	18.83
3 n "	371.9/13	366.9/13	0.00684	-2.16	5.39	14.39
4 n "	359.6/14	355.2/14	0.0114	-1.94	8.98	11.55
5 n "	343.0/14	337.2/14	0.0210	-1.68	16.54	9.62
6 n "	329.8/14	325.0/14	0.0373	-1.43	29.37	8.07
1 n Na ₂ SO ₄	430.7/11	436.4/11	0.000870	-3.06	0.69	-----
2 n "	433.3/18	435.3/15.5	0.000722	-3.14	0.57	-----
1 n Na NO ₃	407.2/13	- - - -	0.00199	-2.70	1.55	18.87
2 n "	406.6/13	- - - -	0.00204	-2.69	1.59	9.66
3 n "	404.9/13	- - - -	0.00219	-2.66	1.70	6.92

Az I., táblázat a 0.1 n ecetsavval készült oldatokra vonatkozó adatokat tartalmaz. - K Cl, Na Cl, Li Cl, Sr Cl₂, Ca Cl₂, Na₂ SO₄, illetve Na NO₃-al kombinálva. - Ha a kapott /H⁺/ ionok logaritmusát /5. oszlop/ egy λ koordináta-rendszer ordinatájára, és a megfelelő semleges só ionconcentrációját az abscisszára viszszük fel, és a pontokat összekötjük, nagyjában egyenes vonalakat kapunk. - Ez a körülmény fenti formula helyességét bizonyítja, és feljogosít arra, hogy b-faktor értékét /nem túl nagy koncentráció változáson belül/ állandónak tekintsük. -

A táblázatból kitűnik, hogy a $\frac{H^+}{a}$ hányados értéke a semleges só koncentrációjával emelkedik, különösen magasabb semleges só koncentráció esetén szinte ugrásszerűen, "h" értéke pedig egyenletesen csökken.

II., T Á B L Á Z A T.

$\frac{Pt}{\text{platinozott}}/$	H_2 1 atm.	1 n H Cl x n seml.só	Összekötőoldat tel. K Cl	f.tel K Cl	K Cl, Hg_2Cl_2 , Hg Hg_2Cl_2, Hg	/teloldat/ /szilárd/
Semleges só	Millivolt/tel. összekötő oldat/	Millivolt/f.tel összekötő oldat/	$\frac{H^+}{20 C^\circ}$	$\frac{H^+}{a}$	h	
- - -	253.2/18.3°/	260.4 /23.5°/	1.325	1.00	- - -	
1 n Na Cl	242.9/18.5/	252.0 /23.5/	2.166	1.763	20.55	
2 n "	233.3/18.5/	242.2 /23.5/	3.172	2.39	15.13	
3 n "	225.1/18.5/	235.5 /23.5/	4.689	3.54	12.13	
4 n "	211.5/18.5/	226.8 /23.5/	9.858	7.44	10.71	
1 n Na NO ₃	240.8 /22/	252.6 /23.5/	2.151	1.62	20.13	
2 n "	233.1 /22/	245.6 /23./	2.827	2.13	13.51	
3 n "	224.9 /23/	239.4 /23/	4.170	3.15	11.15	
4 n "	217.7 /23/	234.8 /23/	6.124	4.62	9.21	
5 n "	207.5 /23/	227.3 /23/	10.16	7.67	7.84	
5.5 n "	202.5 /23/	224.6 /23/	13.53	10.21	7.21	

IV., T Á B L Á Z A T.

$\frac{Pt}{\text{platinozott}}$	H_2 1 atm.	0.01 n H Cl x n seml.só	Összekötőoldat telített K Cl.	K Cl, Hg_2Cl_2 , Hg Hg_2Cl_2, Hg	/tel. oldat/ /szilárd/
Semleges só	Millivolt/tel. összekötő oldat/	C°	$\frac{H^+}{20 C^\circ}$	$\frac{H^+}{a}$	h
- - - - -	367.9	20°	0.00891	----	----
1 n Na Cl	360.5	20°	0.0120	1.35	14.01
2 n "	346.6	19.5°	0.0208	2.33	15.22
3 n "	332.3	9.5°	0.0368	4.13	13.14
4 n "	329.1	19.5°	0.0418	4.69	11.25
5 n "	315.7	19.5°	0.0711	7.98	8.65

disszociáció fokát némiképen vissza szorítják, és így ezen adatok a só hidratáció fokának kiszámítására csak első megközelítésben alkalmasak.- A 0.1 n és 0.01 n H Cl egyes oldatainál a kiszámított "h" értékek némely sónál előbb, 2 n oldatig emelkednek, csak azután esnek a só koncentrációjának emelkedésével.- A Na NO₃-al nyert hidratációs számokkal szemben bizonyos óvatosság indokolt, számos irodalmi adat szerint, -¹ mivel a képződő H NO₃ hidrogén gáz hatására nagyfelületű platina /platinizott platina elektrod/ jelenlétében részben ammoniává redukálódik, ami egyrészt lerontja a /H⁺/-t, másrészt "megmérgezi" az elektródot.-

V., T Á B L Á Z A T.

/Pt/ /platinozott/	1 H ₂ atm.	0.1 n H ₂ SO ₄ X n Na ₂ SO ₄	Összekötőoldat tel. f.tel. K Cl K Cl	K Cl, Hg ₂ Cl ₂ /tel. old. f. tel. Hg ₂ Cl ₂ , Hg/szilárd
Semleges só	Millivolt /tel. összekötő oldat/	Millivolt /f.tel. összekötő oldat/	/ H ⁺ / 20 C°	/ H ⁺ / a
- - - - -	323.9 /11°/	326.6 /13°/	0.0717	1.00
1 n Na ₂ SO ₄	350.1 /11 /	353.2 /13 /	0.0248	0.346
2 n "	355.7 /18 /	357.2 /15.5/	0.0153	0.213

Az V., táblázat tiszta és Na₂ SO₄-el kombinált kénsav oldatokra vonatkozó adatokat tartalmaz.- Mint látható a Na₂ SO₄ lényegesen csökkenti a kénsav H ion-concentrációját.- és A Na₂ SO₄-al Wilson, nemkülönbben Thomas Baldwin már behatóbban foglalkoztak.- Azt tapasztalták, hogy ámbár számos jelentőség bizonyossága szerint a sulfátok erősebben hidratálódnak mint a chloridok, savakhoz adva, azok H ion-concentrációját még sem emelik, hanem tetemesen csökkentik.- Mivel, hogy fenti szerzők csak hig. savoldatokban vizsgálták a Na₂ SO₄ eme magatartását, /amely magatartásnak oka még nem tisztázódott/, érdekesnek találtam megvizsgálni, hogy töményebb savoldatban

1./ Lásd L.Michaelis loc.cit.

hogyan módosul a viselkedése.- E célból 2.5 n H Cl oldat H ion-concentrációját mértem tisztán, valamint 1 n, illetve 2 n, Na_2SO_4 -ot tartalmazó oldatokban.- A nyert $\frac{H^+}{a}$ értékek 0.984- illetve 0.946-nak adódtak.- A Na_2SO_4 tehát töményebb savoldat alkalmazásakor szintén visszaszorította az oldat H ion-concentrációját, de lényegesen kisebb mértékben mint azt említett szerzők hig sav oldatoknál tapasztalták.- A jelenség teljes felderítése ugylátszik további behatóbb vizsgálatot igényel.-

II., Cukorinversiósebesség mérések.

Méréseim második csoportjába azon méréseimet sorolom, amelyekkel a semleges sóknak savak invertáló képességére gyakorolt befolyását meghatároztam.- E módszert mint már fentebb említettem Sv. Arrhenius alkalmazta először, aki még azt hitte, hogy a semleges sók a savak disszociáció fokát növelik és ily módon befolyásolják az inversió-sebességet.-

E méréseknek különös érdekességeit kölcsönöz az a körülmény, hogy az oldatok cukor tartalmától eltekintve, részben hasonló összetételű oldatokkal elektrometriás méréseket is végeztem, és így e mérések összehasonlításra alkalmasak.-

Az inversió sebességek méréséhez 10%-os nádcukor oldatot használtam, amely literenként 1/10 g egyenértéksúlynyi ecetsavat tartalmazott, megfelelő töménységű semleges só mellett.- Az oldatokat hasonló módon készítettem, mint a fentemlített méréseimhez használt oldatokat, azzal a különbséggel, hogy a semleges sót 20%-os cukoroldatban oldottam, megfelelő mennyiségű 1 n ecetsavat adtam hozzá, majd desztillált vízzel jelig feltöltöttem.- A 20%-os cukortörzsoldathoz kevés thymolt is adtam, conserválás céljából.- Az oldatok 25° -on készültek és állandóan 25° -os vízfürdőben állottak, jénai lombikokban.

A méréseket Lippich-féle polarisációs készülékkel végeztem, fényszűrőnek a Lippich-féle nátrium-fényszűrő^o szolgált, amelyet frissen készült uranosulfát-, illetve kaliumbichromat- oldattal töltöttem meg.- A mérések pontossága 0.01^o volt.- Az oldatokat általában 7-10 napig, naponta kétszer mértem.- Az egyes méréseket új oldatokkal legalább még kétszer megismételtem, és a mérés eredmények, tehát az inverzió-sebességi állandók, középértékeit használtam fel, a közölt táblázat összeállításához.- Ezen méréseim eredményeit a VI., táblázat tartalmazza.-

VI.:? T Á B L Á Z A T.

Cukorinverzió-sebességi állandók 10^4 -el szorozva.-

10% cukor, 0.1 n ecetsav, X n semleges só.-

25 C^o

	K Cl	Na Cl	Li Cl	K Br	K J	Ca Cl ₂	Na ₂ SO ₄
só nélkül	0.0882	0.0882	0.0882	0.0882	0.0882	0.0882	0.0882
1 n seml.só	0.182	0.175	0.180	0.168	0.104	0.250	0.0828
2 n " "	0.194	0.203	-----	0.219	0.113	0.357	-----
3 n " "	0.225	0.227	0.356	0.226	-----	0.508	-----
5 n " "	-----	-----	0.533	-----	-----	-----	-----

Inverzió-sebességek arányszámai

0.0882 = 1	K Cl	Na Cl	Li Cl	KBr	K J	Ca Cl ₂	Na ₂ SO ₄
1 n seml.só	2.06/1.31/	1.98/1.58/	2.04/1.72/	1.90	1.18	2.83/2.24/	0.939
2 n " "	2.20/1.43/	2.30/1.96/	-----	2.48	1.28	4.05/3.35/	-----
3 n " "	2.55/1.58 /	2.56/2.57/	4.04/4.13/	2.56	-----	5.76/5.39/	-----
5 n " "	-----	-----	6.04/10.31/	-----	-----	-----	-----

A TÁBLÁZATBAN az első vízszintes sor tartalmazza a 0.1 n ecetsavas cukoroldat inverzió sebességét só hozzáadása nélkül, utána a különböző koncentrációju semleges sókkal kombinált

ecetsavas cukoroldatok inversió sebességei következnek.- Az utóbbi értékeket az első sorban feltüntetett értékkel elosztva arányszámokhoz jutottam, amelyek kifejezik, hogy a megfelelő semleges só jelenlétében a 0.1 n ecetsav invertáló sebessége hányszorosára emelkedett.- Ezen arányszámok megfelelnek az elektrometriás módszerrel nyert $\frac{[H^+]}{a}$ értékeknek.- Mindkét úton nyert arányszámokat a VI., táblázat alsó részében közlöm, és pedig első helyen az inversió sebesség mérésből számítottakat, második helyen zárójelben, pedig az elektrometriás $\frac{[H^+]}{a}$ értékeket.- A táblázat szerint a semleges sók a $Na_2 SO_4$ kivételével a sav aktivitását /látszólagos H ion-concentrációját/ emelik, még pedig a só koncentrációjával növekvő mértékben.- A kétféle mérési módszerrel nyert arányszámokat összehasonlítva azt tapasztaljuk, hogy az inversió sebesség általában, de nem minden esetben nagyobb, mint azt a H ionok elektrometriás módszerrel meghatározott koncentrációja alapján várni lehetne.- E szám adatok birtokában valószínűnek, tartható tehát, hogy a H ionokon kívül más ionok is fejtenek ki invertáló hatást.- Miután azonban a táblázat adatai szerint nem minden esetben nagyobbak az inversió útján kapott arányszámok /pl. 3 n Na Cl, 3 n 5 n Li Cl, esetén / fel kell tételezni, hogy a viszonyok sokkal bonyolultabbak e tekintetben, sem hogy a fenti kísérletek alapján véglegesen tisztázottnak tarthatnók a kérdést.-Lehet, hogy a cukornak a bevezetésben említett hidratációja is szerepet játszik a kísérleteknél.-

A sók ionhydrátvíz tartalmának meghatározása
végtelen hígítás esetén.

Felsorolt méréseim közül fent említett okoknál fogva az elektrometriás mérések alkalmasabbak további következtetések levonására.- Az elektrometriás mérések közül viszont elméleti

szempontból a hig ecetsavas oldatokkal végzett mérések a legkifogástalabbak, mivel ezen oldatoknál a sav és semleges sók közös iont nem tartalmaznak és az ecetsav egészen gyenge sav lévén az alkalmazott sókból praktice nem szabadít fel savat.- Ezen oknál fogva az ecetsavas oldatok elektrometriás mérése útján nyert értékeket használtam fel arra, hogy a semleges sók hidratációját végtelen hígítás esetére kiszámítsam. - ¹ ~~788386~~

A III., egyenlet ebben az esetben a következő alakba hozható: ²

$$\lim_{m \rightarrow 0} h = w/m (10^{bm} - 1) = 2.30 w b = \underline{128 b}; \quad b = \log \left(\frac{H^+}{a} \right) \frac{1}{m}$$

Az ily módon nyert 128 b értékek a következők:

K Cl 14.9

Na Cl 18.7

Li Cl 30.0

$$\frac{\text{Sr Cl}_2}{2} = 34.9$$

$$\frac{\text{Ca Cl}_2}{2} = 44.9$$

Wilson 0.004 n H Cl-al kombinált semleges só oldatokkal szintén végzett hasonló/számításokat; az ő 128 b eredményei a következők:

K Cl 15; NH_4Cl 15; Na Cl 26; Li ~~Cl~~ 35; és $\text{Ba Cl}_2/2$ 50.-

Az eredmények közötti különbség részben annak tulajdonítható, hogy Wilson olyan savval végezte kísérleteit, amelynek a használt semleges sókkal közös ionja van.- Fenti eredmények módot nyújtanak arra, hogy kiszámítsam, hogyan oszlik meg

1./ Megemlítendő még, hogy az ecetsavas mérések közül viszont a K Cl-os mérések a legideálisabbak, mivel a K Cl praktice nem hoz létre diffusios potenciált, tehát ennek zavaró hatása sem léphet fel nevezett oldatoknál.-

2./ Lásd Wilson l.c.

az anión és kation között a sókkal asszociálódott hidratvíz mennyisége, -

Washburn¹ egy táblázatot állított össze, a saját és Buchböck eredményeiből, amelyben az egyes ionok relatív hidratációját közli a Cl ion hidratációját önkényes alapul választva. - Már most a Cl-ion hidratatszámát önkényesen 1 és 20 között változtatva, ennek megfelelőleg rendkívül változó relatív hidratatszámokhoz jut a többi ionokra vonatkozólag. - Ezen arányszámokat felhasználva a következő abszolút ion-hidratációs számokhoz jutottam fenti, végtelen hígításra vonatkozó eredményeimből kiindulva:

Cl /H₂O/7.1

K /H₂O/7.8

Na /H₂O/11.6

Li /H₂O/22.9

A diffúziós potenciál kérdése
elektrometriás méréseimben.

Concentrációs láncok összeállításakor, a különböző oldatok érintkezési helyén úgy szolván mindég diffúziós potenciál lép fel, amely a lánc elektromotoros erejét kisebb nagyobb mértékben megváltoztatja. - Hogy a lánc valódi elektromotoros erejét tisztán megkapjuk, a fellépő diffúziós potenciált vagy eliminálnunk kell valamilyen módon, vagy pedig számítás útján kell e hibaforrást kiküszöbölnünk. - Mindkét módszerrel csak akkor sikerül a nehézségeket tökéletesen áthidalni, ha az oldatok töménysége nem túl magas. - Az eliminálás kétféle módon történhetik. - Vagy egy semleges só nagyobb ~~száma~~ mennyiségét adjuk az egymással érintkező aránylag híg oldatokhoz, ami ál-

tal a hozzáadott semleges só túlnyomó részt átveszi az áram vezetését, vagy pedig a két oldat közé bekapcsoljuk egy olyan sónak töményoldatát, amely közel egyenlő mozgékonyaságú anion és kationból állván, maga nem hoz létre diffúziós potenciált /K Cl, Na NO₃/.- Ezen utóbbi módszert N. Bjerrum tökéletesítette, amennyiben a láncot előbb telített, majd pedig félig telített közbeiktatott oldattal mérte; a kapott értékek extrapolációja útján azt a diffúziós potenciált is sikerült áthidalnia, amely telített oldat közbeiktatása esetén fennmarad.- /T.i.feltételezhető, hogy félig telített oldat közbeiktatásakor kétszer akkora a diffúziós potenciál mint telített közbeiktatott oldat esetén./ A diffúziós potenciál számítás útján való meghatározása a Nernst-illetve a Planck-féle formula segítségével történhetik.- Előbbinél két különböző töménységű de azonos binaer elektrolytet tartalmazó oldat között, utóbbival két azonos molekuláris töménységű, de más-más binaer elektrolitek tartalmazó oldat között fellépő diffúziós potenciált határozhatjuk meg.- Ha már most a koncentrációs láncban pl. 0.1 n K Cl-es calomel elektródot használunk levezető elektródnak, és két összekötő oldatot iktatunk közébe, amelyek közül az egyik 0.1 n töménységben tartalmazza a mérendő oldatban jelenlévő elektrólit^{et}, a másik pedig 0.1 n K Cl-ra nézve ugy két helyen lép fel diffúziós potenciál; a mérendő oldat és a hasonló elektrolytet tartalmazó összekötő oldat között /I.hely / és a két összekötő oldat között /II.hely/ .- Az I. helyen a Nernst-féle, a II. helyen a Planck-féle formula segítségével kiszámítva a diffúziós potenciált, ezek számtani összegét a lánc elektromos ^{ter} erejének meghatározásánál vehetjük számításba.-

Elektrometriás méréseimnél különös gondot és megfontolást igényelt a diffúziós potenciál kiküszöbölése, mivel első sorban a magasabb töménységű oldatoknál az el nem hanyagolható szerepet játszott, és ennek kellő mérlegése nélkül a mért

elektromotoros erő~~k~~ reálításukból tetemesen vesztek volna.- Alapos megfontolás után a diffusios potenciál eliminálása céljából Bjerrum fent ismertetett módszeréhez folyamodtam, elvetve a Nernst által adott számítási áthidalás lehetőségét.-

Méréseim tárgyát olyan oldat sorozatok képezik, amelyek egy elektrolytet /sav/ egyenlő és alacsony koncentrációban, egy másik elektrolytet /semleges só/ pedig tág határok között változó koncentrációban tartalmazznak.- ~~§§§§§§§§~~ Mindkét elektrolyt külön-külön diffusios potenciált hoz létre, anionjuk és kationjuk változó mozgékonyasága folytán.- A savnak kationja /H ion/ a semleges sóknak az anionja /Cl ion/ siet előre, nagyobbítva, illetve kisebbítve a lánc elektromotoros erejét.- /A mért láncok pozitív sarkát a calomel elektród, negatív sarkát pedig a H elektród képezi./ A két elektrolyt tehát egymással ellentétes irányú diffusios potenciált hoz létre, amelyek egymás elektromotoros erejét részben lerontják.- Az egyes elektrolytok által okozott diffusios potenciál annal nagyobb, minél nagyobb az anion és kation mozgékonyasága közötti különbség és proportionális azonkívül az elektrolyt koncentrációjával.- Azonban, mint később látni fogjuk itt helyesebben nem a közönséges értelemben vett koncentrációt, hanem a látszólagos koncentrációt, /az elektrolyt aktivitását/ kell számításba vennünk, ami, mint az már az előbbiekből kiváláglott a sav esetében, a semleges só hidratáció-fokától függ.-

A H-ion rendkívül nagy mozgékonyasága miatt egyenlő töménység esetében a sav oldatok nagyobb diffusios potenciált hoznak létre, mint a semleges sók /ecetsav nagyobb mint a só sav/.- Az alkalmazott alkáli chloridok közül a Li Cl okozta diffusios potenciál a legnagyobb, a K Cl-é pedig a legkisebb, sőt a K-ion mozgékonyasága már csaknem egyenlő a Cl-ionéval, azaz practice nem is hoz létre diffusios potenciált.-

Kísérjük már most figyelemmel a táblázatokban az egyes mérés sorozatokat.- Külön-külön felvannak tüntetve a telített és félig telített K Cl közbeiktatott oldattal mért gázláncoknak elektromotoros erői.- Feltételezve, Bjerrum szerint, hogy a félig telített oldat közbeiktatása esetén kétszer akkora a diffusios potenciál mint telített K Cl esetében, a két elektromotoros erő különbsége megadja a diffusios potenciál nagyságát és irányát telített K Cl közbeiktatott oldat esetén.- Néhány oldat ilyen úton mért diffusios potenciáljait a VII.táblázatban közlöm millivoltokban kifejezve.- A minus jellel ellátott diffusios potenciálok elektromotoros erői a gázlánc elektromotoros erejével ellentétes irányúak.-

VII. T Á B L Á Z A T.

X	0.1 n ecetsav X n Li Cl	0.1 n H Cl X n Li Cl	0.1 n ecetsav X n Ca Cl ₂	0.1 n H Cl X n Ca Cl ₂
1 n	- 4.3	/ 1.7	- 2.3	/ 0.4
2 n	-----	-----	- 4.1	- 0.2
3 n	-4.8	/ 1.1	- 5.0	- 1.0
4 n	-----	-----	- 4.4	- 2.6
5 n	- 4.7	- 0.2	- 5.9	- 3.3
6 n	-----	-----	- 4.8	- 2.9
7 n	- 5.4	- 0.4	-----	-----
9 n	- 3.3	- 3.9	-----	-----
11 n	/ 1.7	- 0.7	-----	-----
13 n	/ 0.6	/ 1.9	-----	-----
				8

A táblázatokból kitűnik, hogy hol a sav, hol a só diffusios potenciálja dominál a sav és só minőségétől és koncentrációjától függően, azonban utóbbival korántsem proportionálisan.-

A 0.1 n ecetsav, - Li Cl sorozatnál eleinte a Li Cl diffusios potenciálja dominál, amely kisebbiti a gázlánc elektromotoros erejét és egészen 7 n Li Cl-ig emelkedik.- A közben észlelhető kis ingadozás a hiba határon belül van.- 9 n Li Cl esetén már csökken a só diffusios fölénye, 11 n Li Cl-nál pedig már az ecetsav diffusios potenciálja dominál, amely a gázlánc elektromotoros erejét növeli.- 13 n Li Cl-nál kis visszaesés észlelhető ugyan, de itt is a sav diffusios potenciálja nagyobb, mint a sóé, és a visszaesés annak tulajdonítható, hogy ilyen magas só koncentráció esetén a gázlánc elektromotoros ereje már nagyon kicsiny és így a hiba határok kissé kitolódnak.- E sorozatnál tehát eleinte a magasabb töménységű semleges só diffusios potenciálja nagyobb, azonban a semleges só hidratációja folytán a sav látszólagos koncentrációja oly nagy mértékben emelkedik, hogy újabb só mennyiség hozzáadásakor már az előre siető H-ionok fogják megszabni a diffusios potenciál irányát, annál inkább, mivel a töményebb Li Cl oldatoknak kisebb a specifikus vezető képességük.- /Hasonló az eset a Ca Cl₂ oldatoknál is/

A 0.1 n H Cl, Li Cl sorozatnál eleinte az előbbi sorozattal ellentétben a H Cl diffusios potenciálja dominál, annak ellenére hogy a H Cl-nél kisebb az anion és kation mozgékonyasága közötti különbség, mint az ecetsavnál.- Ezzel szemben azonban a H Cl sokkal nagyobb mértékben van disszociálva, ami fenti jelenséget megmagyarázza.- 5 n Li Cl esetén már a Li Cl magasabb töménységével legyőzi a H Cl diffusios potenciálját, 9 n Li Cl-nál eléri a maximumot, 11 n Li Cl-nál ismét visszamegy.- 13 n Li Cl esetében pedig beáll ugyanaz az eset, mint az ecetsav Li Cl sorozatnál, t.i.a sav diffusios potenciálja fog ismét dominálni.- A többi használt semleges sók közül csak a Ca Cl₂-nál lehetett jó oldhatósága miatt 6 n-ig felmenni,

tehát a mért oldatok közül a Li Cl után a Ca Cl₂ oldatok a legalkalmasabbak fenti megfigyelések szempontjából.- A 0.1 n ecetsav Ca Cl₂ oldatoknál oleinto a Ca Cl₂ diffúziós potenciálja dominál és emelkedik a Ca Cl₂ töménységével.- 5 és 6 n Ca Cl₂ között éri el a maximumot, és 6 n -nál már határozott visszaesés észlelhető.- Ha a Ca Cl₂-ből még töményebb oldatokat is elő lehetne állítani, úgy valószínűleg itt is valamint minden más jól hidratálódó sónál is bekövetkeznék a sóra nézve töményebb oldatoknál a sav diffúziós potenciáljának társulása.- 0.1 n H Cl, Ca Cl₂-nál ugyanagy, mint ahogy a 0.1 n H Cl, Li Cl sorozatnál már láttuk, előbb a sav diffúziós potenciálja lép előtérbe, majd ugyanaz a változás észlelhető, mint az előbbi sorozatban.- Abból a célból, hogy kimutassam, hogy a diffúziós potenciál kiszámítása a Hernst formula szerint magasabb koncentrációjú só oldatoknál amelyek alacsonyabb koncentrációjú savat is tartalmaznak nem vezet helyes eredményre, néhány ilyen irányú számítást végeztem ecetsavas Li Cl oldatokkal.- Az eredményeket a VIII. -ik táblázatban közlöm.-

VIII. T Á B L Á Z A T.

/Pt/ /platinozott/		H ₂ 1 atm.	0.1 n ecetsav X n Li Cl	0.1 n Li Cl	0.1 n K Cl	17 0° 0.1 n K Cl H ₂ Cl ₂ .H ₂ O
Li Cl	Millivolt			/H+/ Diffusios potenciál	$\frac{E}{a}$ /a=0.00127/	h
1 n	470.80			- 23.5	0.00190	1.50
3 n	443.96			- 29.7	0.00433	3.41
5 n	418.22			- 31.3	0.0114	8.98
9 n	368.16			- 29.7	0.0903	71.1
						4.80

lin

h = 22.5
n = 0

A gázláncba abból a célból, hogy a diffusios potenciált kiszámíthassam, két összekötő oldatot kapcsoltam be, nevezetesen 0.1 n Li Cl - és 0.1 n K Cl-oldatot.- A két helyen föllépő diffusios potenciálok összegét külön oszlopban közlöm.- A diffusios potenciálok amint láthatjuk e láncnál sokkal nagyobbak, mivel a elimináló hatása tömény K Cl oldat hiányzik.- A diffusios potenciál a számítás, szerint is 5 és 9 n Li Cl oldat között esökkenni kezd, mivel a töményebb Li Cl oldatoknak csekélyebb a specifikus vezetőképességük.- Azonban a kiszámított diffusios potenciál irányát sohasem szabhatja meg a sav diffúziós potenciáljának iránya, amint hogy az tényleg megtörténik, mivel a formula nem számol a sav látszólagos, hanem csupán a tényleges /titrálható/ töménységével.- E szerint azonban a sav diffusios potenciálja /az ecetsav alacsony koncentrációja és csekély disszociáció foka miatt/ a Li Cl bármely töménysége mellett is csupán elhanyagolható nagyságu lesz, ami a kísérletek bizonyossága szerint azonban a legkevésbé sem áll fenn.- Eme elhanyagolás következtében azután a megfelelő "h", illetve "128 b" értékek is módosulnak és kisebbnek adódnak ki, mint a Bjerrum diffusios potenciál eliminálási módszerének alkalmazásakor.-

Ezek után megokoltnak látszik, hogy kísérleteimnél miért nem igyekeztem a diffusios potenciált számításokkal át-bridálni, és miért választottam Bjerrum praktikus, ámbár szintén nem egészen kielégítő módszerét erre a célra.-

Végül még meg kell említenem, hogy egy mérés sorozatnál nagy só töménység esetén oly magas H-ion koncentrációhoz jutottam, amely nemcsak , hogy nem valószínű, de egyenesen lehetetlen.- Ez a 0.1 n H Cl, 13 n Li Cl oldat, amelynek a H-ion koncentrációja 20 C°-on 266.3 n.- Itt még egyszer hangsúlyoznom kell, hogy ezeket H-ion koncentrációkat látszólagos H-ion koncentrációnak kell nevezni, amely szám a H-ionok akti-

vitásának¹ háttérre, de nem kell hogy megfeleljen a tényleges H-ion koncentráció nagyságának, ámbár alacsony töménység esetében ennek helyes mértéke.-

Egy olyan rendkívül^{jól} oldódó só, mint a Li Cl esetében ha tömény, sőt telített oldatot használunk, mint a 13 n Li Cl oldatnál, közeledünk ahhoz az extrem, de nyilván el nem érhető esethez, amelynél a jelenlévő kis számú savmolekulák ionjai már teljesen dehidratálva vannak és oldatban tartásukhoz már nem jut víz.-

1./ E szó értelmezését lásd: G.N.Lewis Z.f.Elektroch. 14.
509, /1908./

Összefoglalás.

Kísérleteimben elektrometriás úton megállapítottam, hogy miként befolyásolják a semleges sók hig savoldatoknak H-ion koncentrációját.- A nyert adatokból Wilson módszerével kiszámítottam az alkalmazott semleges só által végtelen hig oldatban megkötött vízmennyiségét és azt a következőknek találtam:

$$\begin{array}{r} \text{K Cl } 14.9 \\ \text{Na Cl } 18.7 \\ \text{Li Cl } 30.0 \\ \text{Sr Cl } \\ \hline 2 \quad = 34.9 \\ 2 \\ \hline \text{Ca Cl } \\ \hline 2 \quad = 44.9 \\ 2 \end{array}$$

Az így kapott értékeket Buchböck és Washbörn kísérletei alapján megosztva az anion és kation között, az egyes ionok hidratációjára nézve a következő adatokhoz jutok:

$$\begin{array}{l} \text{Cl /H}_2\text{O/} 7.1 \\ \text{K /H}_2\text{O/ } 7.8 \\ \text{Na/H}_2\text{O/} 11.6 \\ \text{Li/H}_2\text{O/} 22.9 \end{array}$$

Kísérleteket végeztem még arra nézve is, hogy a semleges sók miképpen gyorsítják hig/ecetsav oldatok cukorinvertáló hatását.- Az így nyert adatokból azonban hidratációs értéket nem számoltam ki, mert feltehető, hogy az ilyen oldatokban nem csak a H-ionok, hanem az oldatban jelenlévő egyéb ionok is fejtenek ki invertáló hatást.-

Munkámat a Magy. Kir. Állatorvosi Főiskola Chemiai
Intézetben az 1919-20. és 1920-~~4~~ik tanévben végeztem.-

Mély hálámat és köszönetemet fejezem ki e helyen is
az Intézet vezetőjének, dr. G r ó h G y u l a főiskolai ta-
nár urnak, aki nagybecsű tanácsaival, utbaigazításaival támo-
gatott munkámban és azt mindvégig jóindulatu érdeklődéssel ki-
sérte.-

B u d a p e s t, 1920. november hó 19-én.

